

AN 1987:577290 CAPLUS
DN 107:177290
ED Entered STN: 14 Nov 1987
TI Epoxy resin compositions
IN Hirai, Hisashi; Fujeda, Shinetsu; Yoshizumi, Akira
PA Toshiba Corp., Japan
SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 8 pp.
CODEN: JKXXAF

DT Patent
LA Japanese
IC ICM C08G059-18
ICS C08G063-00

CC 37-6 (Plastics Manufacture and Processing)

FAN.CNT 1

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI JP 62074919	A2	19870406	JP 1985-214611	19850930
PRAI JP 1985-214611		19850930		

CLASS

PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
JP 62074919	ICM	C08G059-18
	ICS	C08G063-00
	IPCI	C08G0059-18 [ICM,4]; C08G0059-00 [ICM,4,C*]; C08G0063-00 [ICS,4]
	IPCR	C08G0059-00 [I,C*]; C08G0059-18 [I,A]; C08G0063-00 [I,A]; C08G0063-00 [I,C*]

AB Compns. with controllable curing times comprise epoxy resins, polymers containing isocyanate groups blocked by silanols with Si-bonded aryl groups, and organometallic compds. A solution (resistant to gelling for >3 mo) prepared by heating 98 g Epikote 828 and 2 g Al tris(acetylacetone) at 85° was mixed (5 parts) with 6 parts bisphenol A and 5 parts solution (resistant to gelling for >3 mo) prepared by heating 97 g Epikote 828 and 6 g Ph3SiOH-blocked polyisocyanate (TDI-trimethylolpropane copolymer) at 80°, giving a composition having gel time >500, 30, and 16 s at 120, 180, and 200°, resp.

ST epoxy resin curing control; aluminum acetylacetone curing epoxy; silanol blocking isocyanate curing epoxy; crosslinking control epoxy; phenylsilanol blocking isocyanate

IT Epoxy resins, uses and miscellaneous
RL: USES (Uses)

(curing of, control of, catalysts and blocked polyisocyanates for)

IT Crosslinking

(of epoxy resins, control of, catalysts and blocked isocyanates for)

IT Crosslinking catalysts

(thermal, metal acetylacetones, for epoxy resins)

IT 13963-57-0 17501-44-9 17501-79-0 21679-31-2

RL: CAT (Catalyst use); USES (Uses)

(catalysts, for controlled curing of epoxy resin)

IT 80-05-7, Bisphenol A, uses and miscellaneous 80-09-1, Bisphenol S 101-77-9 101-80-4, Diaminodiphenyl ether 7354-64-5 27133-91-1

RL: USES (Uses)

(curing by, of epoxy resin, control of)

IT 25068-38-6

RL: USES (Uses)

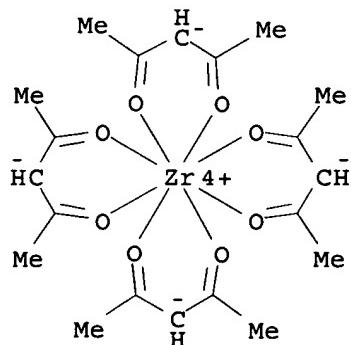
(curing of, control of, catalysts and blocked isocyanates for)

IT 77-99-6D, polymers with isocyanates, reaction products with triphenylsilanol 791-31-1D, Triphenylsilanol, reaction products with polyisocyanates 26471-62-5D, polymers with polyols, reaction products with triphenylsilanol

RL: USES (Uses)

(epoxy resins containing, for controlled curing)

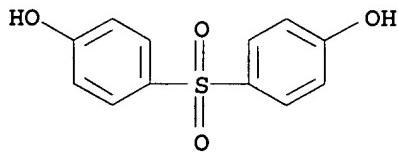
RN 17501-44-9 REGISTRY
 ED Entered STN: 16 Nov 1984
 CN Zirconium, tetrakis(2,4-pentanedionato- κ O, κ O')-,
 (SA-8-11'11'1'1'1'1'1'1'1')- (9CI) (CA INDEX NAME)
 OTHER CA INDEX NAMES:
 CN 2,4-Pentanedione, Zr deriv. (6CI)
 CN Zirconium, tetrakis(2,4-pentanedionato)- (8CI)
 CN Zirconium, tetrakis(2,4-pentanedionato-O,O')-, (SA-8-11'11'1'1'1'1'1'1')-
 OTHER NAMES:
 CN AC 150
 CN AKZ 970
 CN Nacem Zirconium
 CN NSC 148120
 CN NSC 4660
 CN Orgatix ZC 150
 CN Tetraacetylacetone zirconium
 CN Tetrakis(2,4-pentanedionato)zirconium
 CN Tetrakis(acetylacetone)zirconium
 CN Tetrakis(acetylacetone)zirconium(IV)
 CN X 1044
 CN ZC 150
 CN Zirconium acetylacetone
 CN Zirconium tetrakis(2,4-pentanedionate)
 CN Zirconium tetrakis(acetylacetone)
 CN Zirconium(IV) acetylacetone
 CN ZR 181
 DR 131553-53-2, 65137-05-5
 MF C20 H28 O8 Zr
 CI CCS, COM
 LC STN Files: CA, CAOLD, CAPLUS, CASREACT, CHEMCATS, CHEMINFORMRX,
 CHEMLIST, CIN, CSCHEM, DETHERM*, GMELIN*, IFICDB, IFIPAT, IFIUDB,
 MSDS-OHS, PIRA, PROMT, RTECS*, SPECINFO, TOXCENTER, USPAT2, USPATFULL
 (*File contains numerically searchable property data)
 Other Sources: DSL**, EINECS**, TSCA**
 (**Enter CHEMLIST File for up-to-date regulatory information)



PROPERTY DATA AVAILABLE IN THE 'PROP' FORMAT

1135 REFERENCES IN FILE CA (1907 TO DATE)
 29 REFERENCES TO NON-SPECIFIC DERIVATIVES IN FILE CA
 1139 REFERENCES IN FILE CAPLUS (1907 TO DATE)
 22 REFERENCES IN FILE CAOLD (PRIOR TO 1967)

RN 80-09-1 REGISTRY
ED Entered STN: 16 Nov 1984
CN Phenol, 4,4'-sulfonylbis- (9CI) (CA INDEX NAME)
OTHER CA INDEX NAMES:
CN Phenol, 4,4'-sulfonyldi- (6CI, 8CI)
OTHER NAMES:
CN 1,1'-Sulfonylbis [4-hydroxybenzene]
CN 4,4'-Bisphenol S
CN 4,4'-Dihydroxydiphenyl sulfone
CN 4,4'-Sulfonylbis [phenol]
CN 4,4'-Sulfonyldiphenol
CN 4-(4-Hydroxyphenylsulfonyl)phenol
CN 4-Hydroxyphenyl sulfone
CN Bis(4-hydroxyphenyl) sulfone
CN Bis(p-hydroxyphenyl) sulfone
CN Bisphenol S
CN BPS 1
CN BPS-N
CN BPS-P
CN BS 3
CN BS 3 (phenol)
CN Diphone A
CN Diphone C
CN Diphone D
CN Ex 1B
CN NSC 683541
CN NSC 8712
CN p,p'-Dihydroxydiphenyl sulfone
DR 98388-00-2, 280144-23-2
MF C12 H10 O4 S
CI COM
LC STN Files: ANABSTR, BEILSTEIN*, BIOSIS, CA, CAOLD, CAPLUS, CASREACT,
CBNB, CHEMCATS, CHEMLIST, CIN, CSCHEM, CSNB, GMELIN*, IFICDB, IFIPAT,
IFIUDB, MSDS-OHS, PIRA, PROMT, RTECS*, SPECINFO, TOXCENTER, USPAT2,
USPATFULL
(*File contains numerically searchable property data)
Other Sources: DSL**, EINECS**, TSCA**
(**Enter CHEMLIST File for up-to-date regulatory information)



DERWENT-ACC-NO: 1987-133430

DERWENT-WEEK: 198719

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Epoxy! resin compsns. used to mfr. electric insulation material - comprising epoxide, silanol block polyisocyanate cpds. and organic metal cpds.

PATENT-ASSIGNEE: TOSHIBA KK[TOKE]

PRIORITY-DATA: 1985JP-0214611 (September 30, 1985)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAINIPC
<u>JP 62074919 A</u>	April 6, 1987	N/A	008	N/A

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 62074919A	N/A	1985JP0214611	September 30, 1985

INT-CL (IPC): C08G059/18, C08G08/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 62074919A

BASIC-ABSTRACT:

Epoxy resin compsns. comprise (a) cpds. contg. epoxy gp(s) in mol., (b) silanol block polyisocyanate cpds., prep'd. by reacting (b1) active isocyanate gp.-contg. organic isocyanate cpds. with (b-2) silanol cpds. in which aryl gp(s) has directly bonded to Si atom and (c) organic metal cpds.

Pref. active hydrogen-contg. cpds. (d) (phenol and aminetype cpds.) are added to compsns. in an amt. of 0.1-1.5 equiv. to 1 equiv. of epoxy gp. of (a). The amts. of (b) and (c) used are 1-30 pts. wt. (3-15 pts. wt.) and 0.001-10 pts. wt. (0.5-5 pts. wt.) to 100 pts. wt. of (a).

USE/ADVANTAGE - Used for the mfr. of electric insulation or casting materials, mouldings, laminated sheets, paints adhesives. The compsns. have fine curability and show various curing velocities depending on the heating temp. applied. The curing prods. have good heat resistance, mechanical properties and electric insulation.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: POLYPOXIDE RESIN COMPOSITION MANUFACTURE ELECTRIC INSULATE MATERIAL COMPRISE EPOXIDE SILANOL BLOCK POLY ISOCYANATE COMPOUND ORGANIC METAL COMPOUND

DERWENT-CLASS: A21 A81 A82 A85 G02 L03

CPI-CODES: A05-A01B; A05-G01B; A08-D04A; A08-D05; A12-A05C; A12-B01L; A12-E01; A12-S07A; G02-A02G; G03-B02E2; L03-A;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1047U

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0004 0032 0034 0035 0037 0202 0205 0224 0069 02311282 3183 1300
3077 1373 1601 1766 2001 2020 2022 2198 2199 2202 2207 2294 2299 3217 2300 2302
2303 2330 2441 2493 2511 2545 2551 2564 2600 2682 2718 2721 2737 2792

Multipunch Codes: 014 038 04-05-06-075 15-150 169 177 199 20-209 220 221
226 229 231 24-250 26& 273 292 299 311 331 333 335 336 341 359 360 392 40 400

PAT-NO: JP362074919A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 62074919 A
TITLE: EPOXY RESIN COMPOSITION
PUBN-DATE: April 6, 1987

INVENTOR-INFORMATION:

NAME
HIRAI, HISASHI
FUJIEDA, SHINETSU
YOSHIZUMI, AKIRA

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TOSHIBA CORP	N/A

APPL-NO: JP60214611

APPL-DATE: September 30, 1985

INT-CL (IPC): C08G059/18, C08G063/00

US-CL-CURRENT: 528/27

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain the titled composition whose curing rate can be controlled over a wide range and which is excellent in workability, by mixing an epoxy compound with a specified silanol-blocked polyisocyanate compound and an organometallic compound.

CONSTITUTION: A silanol-blocked polyisocyanate compound (B) is obtained by reacting an active isocyanate group-containing organic isocyanate compound (e.g., 1,6-hexamethylene diisocyanate) with a silanol compound having at least one Si-bond aryl group, represented by formula I or II (wherein R<SB>1∼6</SB> are each H, Br, methyl or trifluoromethyl, R<SB>7∼9</SB> are each a 1∼3C alkyl, n is 1∼3 and l and m are each 0∼2).
100pts.wt. compound (A) having at least one epoxy group in the molecule is mixed with 1∼30pts.wt. component B and 0.001∼10pts. wt. organometallic compound (C) (e.g., acetylacetonatoaluminum) and, optionally, a compound having 0.1∼1.5 equivalent of active hydrogen per equivalent of the epoxy group in component A.

COPYRIGHT: (C)1987,JPO&Japio

⑪ 公開特許公報 (A) 昭62-74919

⑤Int.Cl.⁴C 08 G 59/18
63/00

識別記号

NJV
NKB

庁内整理番号

6561-4J
7142-4J

⑥公開 昭和62年(1987)4月6日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑦発明の名称 エポキシ樹脂組成物

⑧特 願 昭60-214611

⑨出 願 昭60(1985)9月30日

⑩発明者 平井 久之 川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内
 ⑪発明者 藤枝 新悦 川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内
 ⑫発明者 善積 章 川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内
 ⑬出願人 株式会社 東芝 川崎市幸区堀川町72番地
 ⑭代理人 弁理士 津国 肇

明細書

1. 発明の名称

エポキシ樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(1) (a) 分子中に少なくとも1個のエポキシ基を有する化合物

(b) 活性イソシアネート基を有する有機イソシアネート化合物と少なくとも1個のアリール基がケイ素原子に直接結合したシラノール化合物を反応せしめたシラノールブロックポリイソシアネート化合物

(c) 有機金属化合物

からなることを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

(2) 有機金属化合物が有機アルミニウム化合物である特許請求の範囲第1項記載のエポキシ樹脂組成物。

(3) (a) ~ (c) の各成分に対して、さらに活性水素を有する化合物を(a)成分中のエポキシ基の1当量に対して0.1~1.5当量添加する特許請求の範囲第1項記載のエポキシ樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

(発明の技術分野)

本発明はエポキシ樹脂組成物に関し、更に詳しくは、広範囲に亘って硬化速度の制御が可能であり、したがって作業性に優れ、塗料、接着剤、電気絶縁材料、注型材料、成形材料、積層板用の材料として好適なエポキシ樹脂組成物に関する。

(発明の技術的背景とその問題点)

エポキシ樹脂を硬化する方法には、例えばエポキシ樹脂にBP₃錯体、ジシアンジアミドなどを予め配合しておき、使用時には必要に応じて加熱硬化する方法や、各種のアミン化合物、カルボン酸及びフェノール化合物のようないわゆる活性水素を有する比較的高活性な硬化剤を使用時にエポキシ樹脂に配合して室温下もしくは加熱して硬化する方法など多種多様の方法がある。

これらの方法では一般にエポキシ樹脂の硬化速度を制御するために必要な硬化促進剤が配合される。通常は、第3級アミン化合物やイミダゾール化合物である。

しかしながら、これらの硬化促進剤を一旦樹脂系に配合すると、いずれにしても硬化促進剤が働き始め、その樹脂系は貯蔵安定性が欠如した状態で存在したり又は硬化速度が早い状態で存在したりして、その硬化速度は広範囲に亘って変動するので、硬化速度の制御が極めて困難であった。このことは、エポキシ樹脂を使用する際の作業性を阻害すると同時に、その樹脂の通用分野を制限てしまい、その改善が強く望まれていた。

(発明の目的)

本発明は上記の問題点を解消して、広い範囲に亘って硬化速度を制御でき、したがって作業性が優れ多くの用途に適用することができるエポキシ樹脂組成物の提供を目的とする。

(発明の概要)

すなわち本発明は、

- (a) 分子中に少なくとも1個のエポキシ基を有する化合物
- (b) 活性イソシアネート基を有する有機イソシアネート化合物と少なくとも1個のアリール基が

ケイ素原子に直接結合したシラノール化合物を反応せしめたシラノールブロックポリイソシアネート化合物

(c) 有機金属化合物

からなるエポキシ樹脂組成物に関する。

本発明の組成物の第1の必須成分である、少なくとも1個のエポキシ基を有する化合物としては、次のようなものを例示することができる。

すなわち、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビスフェノールK型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアネートやヒダントインエポキシの如き含複素環エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、プロピレングリコールジグリシジルエーテルやペンタエリスリトールーポリーグリシジルエーテルなどの脂肪族系エポキシ樹脂、芳香族や脂肪族ないしは脂環式のカルボン酸とエピクロルヒドリンとの反

応によって得られるグリシジルエステル型エポキシ樹脂、スピロ現含有エポキシ樹脂、オルソーアリルフェノールノボラック化合物とエピクロルヒドリンとの反応生成物であるグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ビスフェノールAのそれぞれの水酸基のオルソ位にアリル基を有するジアリルビスフェノール化合物とエピクロルヒドリンとの反応生成物であるグリシジルエーテル型エポキシ樹脂などである。

またエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ステレンオキシド、シクロヘキセンオキシド、フェニルグリシジルエーテルなどの誘導体も必要に応じて用いることができる。

これらのエポキシ樹脂は単独でも、また2種以上の混合物として用いてもよい。

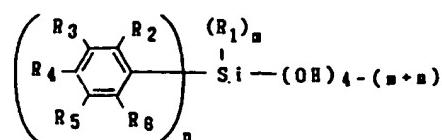
第2の必須成分である(b)成分のシラノールブロックポリイソシアネート化合物を合成する一方の成分である活性イソシアネート基を有する有機イソシアネート化合物としては、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、1, 8-オクタメ

チレンジイソシアネート、1, 12-ドデカメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートの如きアルキレンジイソシアネート；3-イソシアネートメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート、シクロペンチレン-1, 3-ジイソシアネート、シクロヘキシレン-1, 4-ジイソシアネート、メチル-2, 6-ジイソシアネートカブロエート、ビス(2-イソシアネートエチル)フマレート、4-メチル-1, 3-ジイソシアネートシクロヘキサン、トランスビニレンジイソシアネートの如き不饱和イソシアネート、4, 4-メチレン-ビス(シクロヘキシルイソシアネート)、メタンジイソシアネート、N, N', N"-トリス(6-イソシアネートヘキサメチレン)ビウレット、ビス(2-イソシアネートエチル)カーボネートの如きジイソシアネートの炭酸塩；脂肪族ポリアミンから誘導された他の周知のイソシアネート類；トルエンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジアニシジンジイソシアネート、

4, 4' -ジフェニルメタンジイソシアネート、1-エトキシ-2, 4-ジイソシアネートベンゼン、1-クロル2, 4-ジイソシアネートベンゼン、トリス(4-イソシアネートフェニル)メタン、ナフタレンジイソシアネート、フレオレインジイソシアネート、4, 4' -ビフェニルジイソシアネートの如き芳香族イソシアネート；等およびこれらの2量体もしくは3量体、フェニレンジイソシアネート、3, 3' -ジメチル-4, 4' -ビフェニルジイソシアネート、p-イソシアネートベンジルイソシアネート、テトラクロロ-1, 3-フェニレンジイソシアネート、2, 4, 6-トリブロモ-1, 3-フェニレンジイソシアネート、ビス(2-イソシアネートエチル)ベンゼン、3-イソシアネートメチル-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート、さらには2-イソシアネートエチル-6-イソシアネートカプロエートなどとポリエーテルもしくはポリエスチルポリオールなどのプレポリマーの如き、ポリイソシアネートとポリヒドロキシ化合物またはボ

リアミン化合物とから得られるプレポリマー等を挙げることができる。さらに、上述した各種のジイソシアネート化合物と他の化合物、例えば、トリメチロールプロパン、ポリエーテル、ポリエステルアミド、ジエチレングリコール等とのブロック化合物を、有機イソシアネート化合物として使用することもできる。

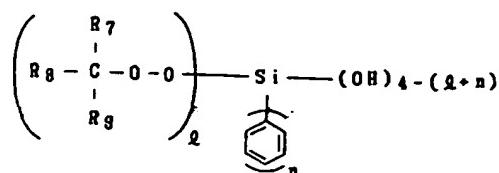
(b) 成分を合成する他方の成分である少なくとも1個のアリール基がケイ素原子に直接結合したシラノール化合物としては、次式：



(式中、R₁～R₈は同一であっても、異なっていてもよく、それぞれ水素原子、臭素原子、メチル基、トリフルオロメチル基、ビニル基を表わす。nは1～3までの正の整数であり、mは、0, 1,

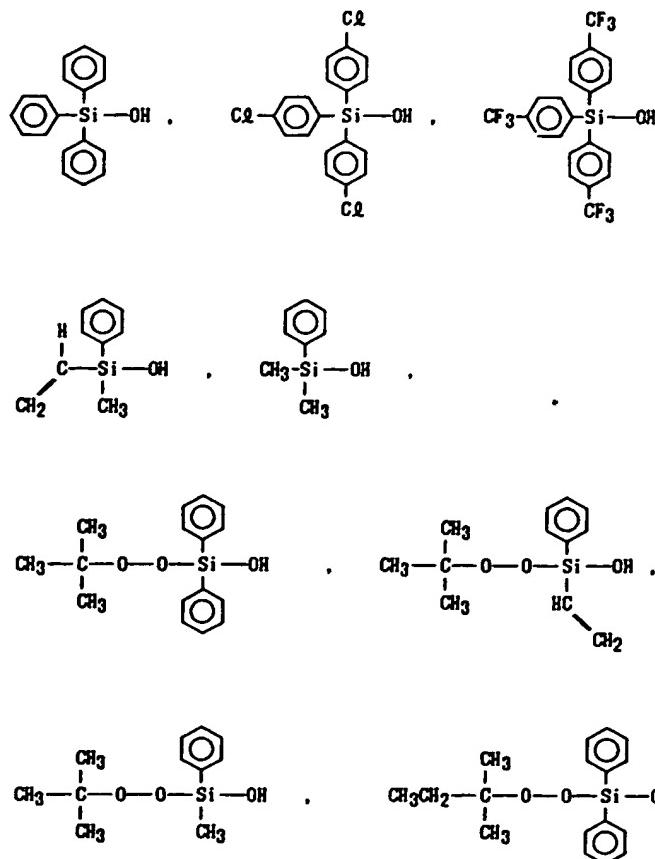
2を表わす)

で示される化合物、または次式：



(式中、R₁～R₉は同一であっても異なっていてもよく、それぞれ炭素数1～3のアルキル基を表わす。nは1～3までの正の整数、mは0, 1, 2を表わす)

で示される化合物を使用することができる。このような一般式で示される化合物の具体例としては、



で示される化合物等を挙げることができる。

活性イソシアネート基を有する有機イソシアネート化合物と、少なくとも1個のアリール基がケイ素原子に直接結合したシラノール化合物を反応させ、シラノールブロックポリイソシアネート化合物を合成する方法は特に限定されないが、例えば、メチルエチルケトン、アセトン、トルエン、キレン、テトラヒドロフラン等の溶媒の存在下、約75~90℃に加熱することにより行われる。

このシラノールブロックポリイソシアネート化合物は、1種以上で使用することができ、その配合量は、(a) 成分100重量部に対して1~30重量部、好ましくは3~15重量部である。

第3の必須成分である有機金属化合物としては、アルミニウム、チタン、クロム、ジルコニウム、銅、鉄、マンガン、ニッケル、バナジウム、コバルトなどの金属に、各種の有機基が直接結合しているものや各種の錯体を挙げることができる。

とりわけ有機アルミニウム化合物は有用である。具体的には、メトキシ基、エトキシ基、イソプロ

ポキシ基などの炭素数1~10個のアルコキシ基；アセトキシ基、ステアロイル基、ブチリルオキシ基、プロピオニルオキシ基、イソプロピオニルオキシ基等のアシルオキシ基；フェノキシ基、p-メチルフェノキシ基等のアリールオキシ基；などを有する化合物、およびアセチルアセトン、トリフルオロアセチルアセトン、ペントフルオロアセチルアセトン、エチルアセトアセテート、サリチルアルデヒド、ジエチルマロネートなどを配位子として有する錯体を挙げることができる。

これらの有機金属化合物は、それぞれ単独で又は2種以上を適宜混合して用いてもよく、またその添加配合量は、(a) 成分100重量部に対して、0.001~10重量部、好ましくは0.5~5重量部である。

(a)~(c) 成分からなる本発明の組成物には、必要に応じて活性水素を有する化合物を添加することもできる。

活性水素を有する化合物としては、フェノール系化合物、アミン系化合物、イミド系化合物、ア

ミド系化合物、チオフェノール系化合物、カルボン酸系化合物などを挙げることができる。

これら化合物のうち、フェノール系化合物、アミン系化合物はとくに有用なものであり、とりわけ、アリール基に-OH基、-NH₂基、=NH基が直接結合した化合物は有効である。

これらフェノール系化合物の例としては次のようなものを挙げることができる。即ち、フェノール、レゾルシノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、クロロフェノール、ニトロフェノール、プロモフェノール、ジニトロフェノール、ピクリン酸、ハイドロキノン、ビテカテコール、ビロガロール、ヒドロキシヒドロキノン、2-メトキシフェノール、2, 4-ジ-ブトキシフェノール、2, 5-ジクロロフェノール、3-アセトキシフェノール、m-アミノフェノール、p-アミノフェノール、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルプロパン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、3, 3'-ジヒドロキシジフェニルプロパン、4, 4'-ジヒドロキシジフ

エニルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシ-2, 2'-ジメチルジフェニルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエタン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルケトン、2-アリルフェノール、2-アリルクレゾールなどでありその外に前記フェノール系化合物とホルマリン、アセトアルデヒドなど各種アルデヒド化合物との反応によって得られるフェノール誘導体が挙げられる。これらフェノール化合物は単独もしくは2種以上の混合系で用いることができる。

また、アミン系化合物としては、フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルエーテル、ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノジフェニルサルファイド、及びこれらのハロゲンもしくはアルキル置換体からなる芳香族アミン化合物や、アニリンもしくはアニリン誘導体とアルデヒドとの反応によって得られる各種アミン化合物が挙げられる外、水酸基とアミノ基を一分子中に有するアミノフェノール誘導体を挙げ

ることができる。

上記したこれら活性水素を有する化合物の配合量は、第1の必須成分であるエポキシ化合物1当量に対して通常0.1~1.5当量であり、好ましくは0.5~1.2当量である。

さらに、本発明の組成物には必要に応じて、硬化剤、充填剤、離型剤、カップリング剤、顔料等を添加することもできる。

(発明の実施例)

以下、実施例を掲げ本発明をさらに詳述する。

実施例1~6

エピコート828(商品名、シェル社製、エポキシ当量189)98gにトリスアセチルアセトナトアルミニウム2gを加え、80℃に加熱して均一な樹脂液を調製した。これをA液とする。同様にエピコート82897gに、トリメチロールプロパンとTDI-80を反応させて得られたブロック共重合体に、キシレンの存在下、80~85℃でトリフェニルシラノールを反応させて得られたシラノールブロックポリイソシアネート6

gを加え、80℃に加熱して均一な樹脂液を調製した。これをB液とする。

これらA液、B液を室温下で3ヶ月間放置した。それぞれの樹脂液の粘度上昇は認められなかった。

つぎの、このA液とB液を混合し、これに更にビスフェノールA、ビスフェノールS、ビスフェノールK、ジアミノフェニルメタン(DAM)、ジアミノジフェニルエーテル(DDE)、ジアミノジフェニルスルホン(DDS)を第1表のように配合し、得られた樹脂液を表示の温度に保持した熱板上に置いてゲル化に要する時間を測定した。結果を第1表に示した。

実施例7~12

実施例1及び実施例4の各A液に用いたトリスアセチルアセトナトアルミニウム2gに代えて、それぞれ同量のTi, Cr, Zrのアセチルアセトナト錯体をエピコート82898gに配合してA-1(Ti)液、A-2(Cr)液、A-3(Zr)液を調製した。これらの液はいずれも室温下で3ヶ月放置しても粘度上昇は認められなかっ

た。

これらの液を第1表のA液に置きかえて、第2表に示した6種類の樹脂組成物を調製し、それらにつき、160℃におけるゲル化時間を測定した。その結果を一括して第2表に示した。

実施例13～16

第3表に示す各成分を第4表に示す組成で配合し、本発明の組成物を得た。この組成物を、175℃で3分間加熱した後、さらに175℃で8時間加熱、硬化させ試験片とした。この試験片を用い、下記の各試験を行った。結果を第4表に示す。

線膨張係数、ガラス転移点、体積抵抗率の各試験は、JIS K-6911による。パシベーションクラックおよびAミスライドは、それぞれ冷熱サイクル(-65℃→室温→200℃)60回後における試験片に生じたPSGクラックの発生率を、または、6mm×6mmの試験片の最外側のAミスライドのずれ幅を、顕微鏡で観察した。粘度は175℃における値を高化フローテスター(島津製作所製)により測定した。

(発明の効果)

以上説明したとおり、本発明組成物は、その硬化性が良好で、加熱温度の選択により、硬化速度の制御が可能である。さらに、得られる硬化物の耐熱性、機械的特性、電気絶縁性において優れており、その工業的価値は極めて大である。

第1表

	樹脂組成物の組成 (重量部)								各温度におけるゲル化時間(秒)				
			活性元素を有する化合物										
	A液	B液	ビスフェノールA	ビスフェノールS	ビスフェノールK	DAM	DDE	DDS	120℃	140℃	160℃	180℃	200℃
実施例1	5	5	6	—	—	—	—	—	>500	110	47	30	16
実施例2	5	5	—	6.5	—	—	—	—	>500	45.0	21.5	10.8	5.0
実施例3	5	5	—	—	6.2	—	—	—	>500	60.4	35.0	18.4	9.2
実施例4	5	5	—	—	—	5.2	—	—	31	15.5	8.0	4.4	—
実施例5	5	5	—	—	—	—	6.2	—	25	14.0	8.3	5.5	—
実施例6	5	5	—	—	—	—	—	5.2	—	—	—	112	45
比較例1	10	—	6	—	—	—	—	—	—	—	—	>300	150
比較例2	—	10	6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	硬化せず
比較例3	10	—	—	—	—	5.2	—	—	—	—	>400	180	80
比較例4	—	10	—	—	—	5.2	—	—	—	—	>400	181	82

第2表

	樹脂組成物の組成 (重量部)						160℃におけるゲル化時間(秒)	
					活性水素を有する化合物			
	A-1 (Ti) 液	A-2 (Cr) 液	A-3 (Zr) 液	B液	ビスフェノールA	DAM		
実施例7	5	—	—	5	6.0	—	76	
実施例8	—	5	—	5	6.0	—	125	
実施例9	—	—	5	5	6.0	—	120	
実施例10	5	—	—	5	—	5.2	14	
実施例11	—	5	—	5	—	5.2	27	
実施例12	—	—	5	5	—	5.2	25	

第3表

略 称	内 容
エポキシ樹脂 A	○-クレゾールノボラックエポキシ樹脂
エポキシ樹脂 B	臭素化フェノールノボラックエポキシ樹脂
フェノール樹脂	フェノールノボラック樹脂
充填剤	溶融シリカ粉
触媒剤	カルナバワックス+ルバックス
カップリング剤	アーチャードキシプロピルトリエトキシラン
餌料	カーボンブラック
耐燃剤	三酸化アンチモン
硬化触媒 A	トリシアセチルアセトナトアルミニウム
硬化触媒 B	トリフェニルシラノールブロックポリイソシアネート
硬化触媒 C	トリフェニルホスフィン

第4表

	比較例	実施例			
		13	14	15	16
エポキシ樹脂 A	16.0	22.8	21.6	20.4	19.8
エポキシ樹脂 B	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3
フェノール樹脂	8.5	—	1.2	2.4	3.0
充填剤	70	70	70	70	70
離型剤	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
カップリング剤	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
餌料	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
燃焼助剤	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
硬化触媒 A	—	0.5	0.5	0.5	0.5
B	—	1.5	1.5	1.5	1.5
C	0.3	—	—	—	—
粘度係数 ($1/\text{sec}$)	2.0×10^{-5}	1.9×10^{-5}	1.9×10^{-5}	1.9×10^{-5}	1.9×10^{-5}
ガラス転移点 (°C)	165	160	157	153	150
体積抵抗率, 150°C ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	1.5×10^4	4.5×10^4	3.6×10^4	3.2×10^4	2.5×10^4
バシベーション グラック (%)	70	3	3	5	5
Aミスライド(μm)	2.5	0.8	1.0	1.0	1.0
粘度 (175 °C) ボイズ	325	120	137	142	145